

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

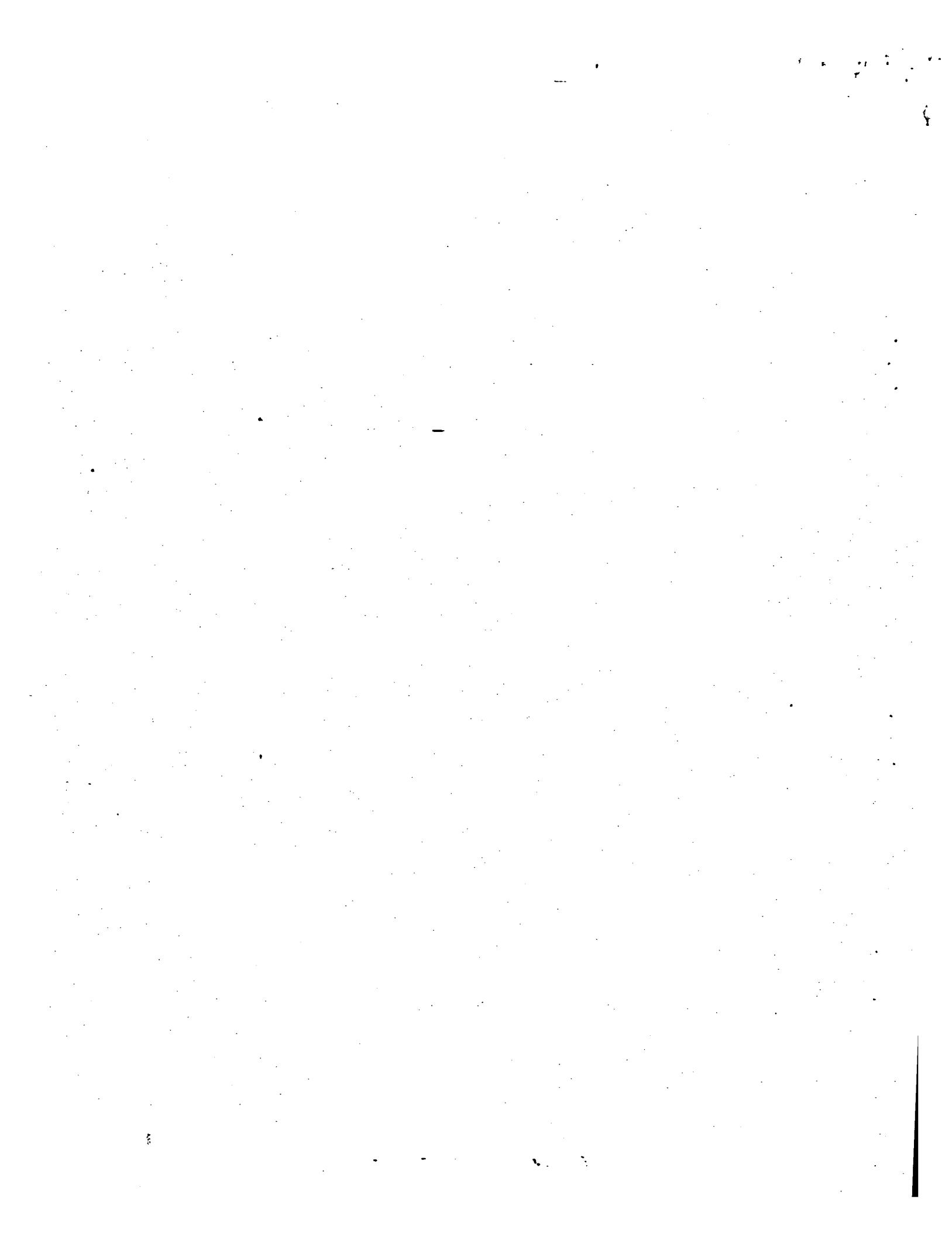
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



JA 0040760
APR 1978

37505A/21	A41 E13	TEU 28.09.76 *J5 3040-760
TEIJIN KK 28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-2L, 45		
Unsatd. imido-esters(s) used to mfr. polyesterimide resins - prep'd. by reacting unsatd. imido-carboxylic acid with polyol		
<p>New process for producing unsatd. imidoesters comprises (1) reacting ≥ 1 species (cpd. A) of unsatd. imidocarboxylic acids of formula (I) and/or their esters with ≥ 1 species of polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with ≥ 1 species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = vivalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is ≥ 1).</p> <p>The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.</p> <p>In (I), D includes </p> <p>CH₂-C=CH- and -CCl=CCl-, and R can be explained by the</p>		

A(1-B3, 1-C1) E(b-D3, b-D13, 7-D2, 7-D3). 356
corresp. aminocarboxylic acids of formula NH₂(CH₂)_p-COOH (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethanol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β-hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)₂, PhCl, Ph(Cl)₂, PhNO₂, cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds. (5pp52)



⑯日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53-40760

⑤Int. Cl.² C 07 D 209/48

◎日本分類 庁内整理番号
16 E 33 7009-44

③公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④不飽和イミドエステル類の製造法

②特 願 昭51-115365
②出 願 昭51(1976)9月28日
②發明者 稲田博夫
同 日野市旭ヶ丘2-33-14
岩田薫

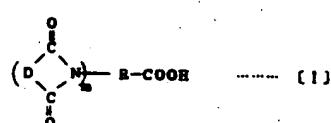
⑦發明者 日野市多摩平3-18-4
吉田二司
⑧出願人 日野市多摩平3-5-18
帝人株式会社
⑨代理人 大阪市東区南本町1丁目11番地
糸理士 前田鶴城

— 10 —

4. 発明の名義

不動和1ミドヨウ子を用いた複数種

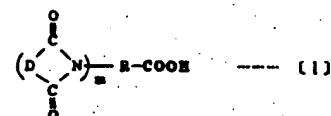
序説書本の概



但し、式中 B は ($m + 1$) 個の有機基、D はエチレン基を含む $m + 1$ 個の有機基、 $m + 1$ 以上の数値を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエスチルの少くとも1種の化合物(IV)と少くとも1種のポリオール(IV)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエスチル類の製造法。

2 一級式(1)



但し、式中 R は ($m + 1$) 個の有機基、D はエチレン型炭素-炭素二重結合を含む 4 個の有機基、 α は N 上の酸素を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物と、少くとも1種のポリオール四と、少くとも1種のポリカルボン酸及び/又はそのエステル及び酸性高極性液体四とを反応せしめることを

3. 8. 9. 10. 11. 12. 13.

本発明は耐熱性高硬度樹脂の原料として有用な不飽和イミドエスチル樹脂の製造法に関する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化しうる樹脂としては、例えば不飽和ポリエスチル、ジアリールフタレート樹脂及びマレイイミド系樹脂等が知られている。特にマレイイミド系樹脂は一般

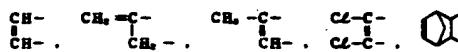
ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気・電子、機械その他の部品等の分野に成膜品、化粧板、複層板、エナメルワニス、合板ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが單にラジカル的に硬化可能であるのみならずボリニアシン酸とのマイケル付加反応により柔軟硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち特に主張にエステル結合を有するいわゆるイミドエスチル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える材料として特に有用である。

本発明者は、この様な末端にマレイミド基の
如き不飽和イミド基を有するエステル類の改良
された製造法を提供すべく該當研究の結果本発
明に到達したものである。

那ち本堀男は、

2. 一般式(I)

て表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(D)と少くとも1種のボリオール側とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明例ともいいう〕である。本発明例及びはにおいて(A)成分と用いられる化合物は一般式〔1〕で表わされる不飽和イミドカルボンヤセチルエステルである。一般式〔1〕におけるDとしては、例えば



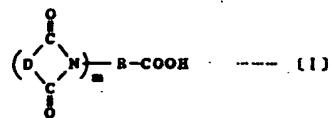
及び がゆきられ、特に CH_2^- 、 に

一版式[1]におけるBとしては、これを便宜



〔第三章〕 五十二 1882年夏

で示されるローハミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロニコトニン酸異性體、ヘキサヒドロニ



〔 但し、式中 B は $(m + 1)$ 個の有機基、D はエチレン型炭素-炭素二重結合を含む；
個の有機基、m は 1 以上の整数を示す。 〕

て扱わされる不飽和イミドカルボン酸及び、又はそのエステルの少くとも1種の化合物(IV)と少くとも1種のポリオール(V)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法(以下発明山ともいふ)、及び

2 一般式(1)



〔 但し、式中 n は $(m+1)$ 個の有機基、D はエチレン基炭素一炭素二重結合を含む n 個の有機基、 m は 1 以上の整数を示す。 〕

ナルシクロヘキサンカルボン酸等の脂肪酸あるいは脂肪族のアミノカルボン酸；例えばローブミノ安息香酸、スルージアミノ安息香酸、4-アミノ-4-カルボキシベンゾフエノン等の芳香族アミノカルボン酸があげられる。

不規則に用いられる組成分としては、一般式
[1] で示されるイミドカルボン酸の他にそのエ
スガルが好んで使用される。該エスガルとは
炭素数 1 ～ 4 のアルキルエスガル、あるいは不
活性有機酸で置換されていてもよい炭素数 6 ～
13 のアリールエスガルである。例えばメチル
エスガル、エチルエスガル、イソプロピルエス
ガル、エーピロピルエスガル、エーピーブチルエ
スガル、イソブチルエスガル等のアルキルエス
ガル；例えばフェニルエスガル、トリールエス
ガル、ナフチルエスガル、キシリルエスガル、
タロルフェニルエスガル、メトキシフェニルエ
スガル等アリールエスガル等があげられる。

その反応性も高く、次に述べる4成分あるいは3個+1成分との反応に類似の反応等を併用をわざいので好ましい。既にフェニルエスチルが好ましく用いられる。

本発明において4成分として用いられるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ナトトラメチレングリコール、ベンタメチレングリコール、エオベンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカタメチレングリコール、シクロヘキサンジメチール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール等の脂肪族あるいは脂肪族のポリオール；例えばエーティーピス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、エーティーピス(4-ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、ヘキドロキソノン等の芳香族ポリオール；例えばトリス(4-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の複数種含有ポリオール等を併用することができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジフェニルスルホンアトラカルボン酸ジ無水物、1,4-ブタンテトラカルボン酸ジ無水物、シクロベンタジテトラカルボン酸ジ無水物、1,4-メチオナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメチリクト酸無水物等の酸無水物を併用することができる。又、これらポリカルボン酸及びそのエステルが既往の母体は異なる例示にすぎず、例えば分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキサジアゾール結合、ベンツイミダゾール結合、ベンゾオキサジアゾール結合、トリアゾール結合等を有するポリカルボン酸及びそのエスチル形成化合物も同様に使用することができます。

本発明の方法に従うる反応の順序は大別すると次の如くになる。

① 3成分及び4成分、又いは3、4及び5の3成分を同時に結合反応せしむる(本発明(3)又いは本発明(4))。

② 4成分と3成分とを予め反応せしめ、次いで3成分を残して反応せしむる(本発明(4))。

これらのポリオールはほんの例示であり、他にも例えばエーティーヒドロキシエチルヒドロキシエチルヒダントインの如き分子中にヒドントイン結合を有するものやその他のイミド結合；オキサジアゾール結合、ベンツイミダゾール結合、ベンゾオキサジアゾール結合、トリアゾール結合等を分子中に有するポリオールも同様に使用することができる。

本発明において4成分として用いられるポリカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、トリクシジン酸、トリメリット酸、シクロヘキサンジカルボン酸、セバテン酸、ダルビニ酸等が挙げられる。本発明では、テレカーボン酸のエーテル化等の母体も好ましく用いられる。かかる酸母体としては酢酸、アルキル或いはアリールエスチル、或いは例えばビロマリット酸ジ無水物。

これらの反応は通常1.0～3.0にて、官能基あるいは酸性母体の部分が酸性下あるいは不活性基團、例えばトルエン、キシレン、タロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、クレゾール等の充満下に行なわれる。

反応に用ひては、無水が好ましく用いられ、例えばLi、Na、K、Ca、Mg、Mn、Zn、Fe、Co、Ti、Sb、Sn、Pb、Ge、B及びこれらとの化合物が用いられる。

本発明において、W成分としてイミドカルボン酸を用ひる場合はての反応性が例えばアリールエスチルに比べると劣る。しかし、その際にジフェニルカルボキシート・ジセビジアリールカルボキシートセカルボン酸に對しセビル酸はそれ以上併用すると反応が促進されるので好ましい。

本発明により得られる不飽和イミドエスチル酸は前述の如くラジカル的に或いはポリアミンなどのマイケルカ酸あるいはその他の手段により酸化せしめることにより酸性に優れたポリエ

ステルライミド系樹脂に転化できる。この樹脂は成形品、エアメルワニス、フィルム、合成ワニス、接着剤等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実施例をあげる。なか例中の「西」はすべて「東京」である。

美術卷 1

ジメチルテレフタレート-1,4-ジオキサン、エチレン
グリコールを60滴、トリス(2-ヒドロキシエ
チル)イソシアエレートを20滴、ナタニウムテ
トラブチオカブトミドを0.05滴を精製水に反応器に
仕込み、150~240°Cに加熱し、反応に上
つて生成するメタノールを蒸発に留去せしめつ
つ反応せしめた。既に過剰量のメタノールが留
出してから反応物を精製水に反応器に落し、
K被圧とし10分後に過剰圧約6.5mmHgとな
る様にし、更に3分間反応せしめた。次にエ
ーマレイミド安息香酸エニルを5滴を添加し反

フェニルメタン 2.4 g を添加し 350 ℃ で 15 分加熱すると軟化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかつた。

卷之三

搅拌 機付 反応器にイソフタル酸ジフェニル
286.2 部、ローマレイミド安息香酸エニル
117.2 部、エテレンタリコール 12 部、ベン
タエリスリットール 116 部、テタニウムテトラ
ブトキシド 0.07 部を仕込み、380℃で常圧
下30分、次いで蒸発を徐々に減圧とし、15
分後に約 0.5 mmHg の絶対圧として更に 15 分
反応せしめ、取化率 100~110% の選別の
イミドエスチルを得た。この反応生成物 10 部
に対し 1.2 部の 4-メタジアミノジフェニルエー
テルを添加し、200℃で 1 時間加熱したとこ
ろ耐熱性の優れた樹脂が得られた。

實驗四

ドーマーレイミド安藤春雄6月1日撮。トリスミ

特開昭53-40760(4)
 压壺压を250℃に下げ、當压下15分、次いで系内を10分後に飽和圧約1.5mmHgとなる様に熱々に被压し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエスチル化合物は軟化点95~100℃であり透明であつた。純イミドエスチル化合物1.0gにタジアミノジフェニルメタン1.0gを混合し、200℃にて1時間加熱したところ反応物は軟化し崩壊性の被れ丸細胞が得られた。

实验十一

5.5-ジメチル-3-ビス(メヒドロキシエチル)ヒドントイン 2.16 g, 酸化亜鉛 0.01 g を搅拌攪拌付き反応器に仕込み, 25°C で密閉下 30 分, 次いで 15 分後に绝对圧約 0.5-0.6 mmHg で減圧蒸留して、減圧蒸留残渣を減圧下で乾燥して、收率 60% で得た。

ドロキシエチルイソシアヌレート 2 & 1 部、ジ
フェニルカーボネート 7 & 6 部、テタニウムチ
ラブトキシド 0.03 部、及びヨウタレゾール
100 部を還流槽却紙付き反応器に仕込み、ヨ
ウタレゾールの底部下 6 時間反応せしめた。次
に反応物を失脂例 3 と同様の反応器に移しヨ
ウタレゾールを過出した後、失脂例 3 と同様に反
応せしめたところ炭化度 0.5 ~ 1.0 % の説明
の 1ミドニスチル化物が得られた。

英 语 译

ジメチルテレフタレート 1.84 部、エチレン
トリコール 6.3 部、オオベンゼレントリコール
1.64 部、酢酸カルシウム 0.2 部を相間各付
を反応器に仕込み、150~330℃に加熱し
てはだ錆色のメタノールが放出するまで反応せ
しめた。次に反応物を提携操作を行なうと、
ヨー（エンドメチレン-1,2,2,6-テトラヒドロフタリイミド）安息香酸エニル 2.8
部を生成し 230℃で密閉下 30 分、次に蒸気を